

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Takenobu SUZUKI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ELECTRODE FOR FUEL CELL, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND FUEL CELL

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Japan          | 2003-075889               | March 19, 2003        |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

**C. Irvin McClelland**  
Registration Number 21,124

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年   3 月 1 9 日  
Date of Application:

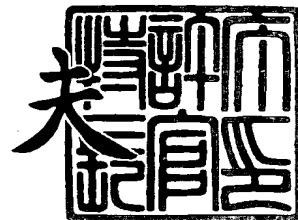
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 0 7 5 8 8 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 3 - 0 7 5 8 8 9 ]

出      願      人                    アイシン精機株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 2 8 4 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 AK02-0803

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/86  
H01M 4/88

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシン精機株式会  
社内

【氏名】 鈴木 健伸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシン精機株式会  
社内

【氏名】 杉浦 未来男

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシン精機株式会  
社内

【氏名】 謝 剛

【特許出願人】

【識別番号】 000000011

【氏名又は名称】 アイシン精機株式会社

【代表者】 豊田 幹司郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011176

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電極およびその製造方法および燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜に接合される燃料電池用電極において、前記燃料電池用電極には触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む複数の触媒層が積層して設けられ、前記固体高分子電解質膜に当接する前記触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が他の前記触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径より小さいことを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 前記複数の触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が前記固体高分子電解質膜側の前記触媒層ほど小さいかまたは等しいことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】 触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む第 1 触媒層を形成する第 1 工程と、該第 1 触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径より小さな凝集体平均粒径を有する触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む第 2 触媒層を前記第 1 触媒層上に形成する第 2 工程が設けられていることを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 4】 前記第 1 工程において、ガス拡散性と導電性を有するガス拡散層部材に前記第 1 触媒層を形成し、前記第 2 工程において、前記ガス拡散層部材に形成された前記第 1 触媒層上に前記第 2 触媒層を形成することを特徴とする請求項 3 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 5】 前記第 1 工程において、ガス拡散性と導電性を有するガス拡散層部材に前記第 1 触媒層を形成し、前記第 2 工程において、固体高分子電解質膜上に前記第 2 触媒層を形成したのち前記第 1 触媒層と前記第 2 触媒層を対向させて接合し前記第 1 触媒層上に前記第 2 触媒層を形成することを特徴とする請求項 3 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 6】 固体高分子電解質膜の一方面にアノード、他方面にカソードが設けられた燃料電池において、

アノード、カソードの少なくとも一方は、請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用電極、あるいは請求項 3～5 のいずれかに記載の製造方法で製造された燃料電

池用電極であることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池用電極とその製造方法および燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質形燃料電池は、固体高分子電解質膜の両側にアノード（燃料極）およびカソード（酸化剤極）がホットプレス等により接合されることにより電池の基本である膜・電極接合体が構成される。このアノードおよびカソードは、一般的にはカーボンペーパーなどの導電性多孔質支持層（ガス拡散層部材）の一方面上に多孔質触媒層が設けられた構造である。

【0003】

触媒層は、カーボンブラック等の触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子と高分子電解質を分散媒中に分散させた触媒層用ペーストを使用してシート状に成形することによって形成される。形成された触媒層は、触媒担持粒子を高分子電解質によって被覆された構成要素が集合した状態となっている。触媒担持粒子の高分子電解質による被覆は、高分子電解質の量などによって触媒担持粒子の全体が被覆される場合も一部だけが被覆される場合もある。燃料電池は、この触媒層で起こる電極反応によって発電する。電極反応は触媒と高分子電解質と反応物質（アノードでは水素、メタノール、ハイドロカーボンなどの燃料、カソードでは酸素）との三相界面で起こる。

【0004】

燃料電池用電極として必要とされる条件の1つは高電流密度で電流を取り出せることである。リン酸型など従来型燃料電池が $150 \sim 250 \text{ mA/cm}^2$ において運転されるのに対して、固体高分子電解質形燃料電池ではその約10倍の電流密度で運転できることが求められる。高電流密度での運転を可能にし、かつ運転を長期間安定して行うために、触媒成分の改良や、触媒成分の担持法などが検討され、各種改良案が提案されている。

## 【0005】

従来技術 1 として、特許文献 1 には、担体触媒粒子の凝集体が 2 つの粒径ピークを有する燃料電池用電極構成原料が開示されている。

## 【0006】

従来技術 2 として、特許文献 2 には、触媒の密度が電解質膜との界面において極大値を有する燃料電池の電極構造が開示されている。

## 【0007】

従来技術 3 として、特許文献 3 には、固体高分子電解質膜に第 1 触媒層を設け、ガス拡散層に第 2 触媒層を設け、第 1 触媒層と第 2 触媒層とが対向するように積層された燃料電池が開示されている。

## 【0008】

## 【特許文献 1】

特開平 8-227716 号公報（請求項 1）

## 【0009】

## 【特許文献 2】

特開平 9-265992 号公報（請求項 1）

## 【0010】

## 【特許文献 3】

特開 2001-345110 号公報

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来技術 1～3 は、いずれも触媒層内における触媒担体粒子の凝集体粒径の空間分布に関する検討は記述されていない。すなわち、従来技術 1 には触媒層に使用される担持触媒粒子の凝集体が 2 つの粒径分布ピークを有することが記述されているが、触媒担体粒子の凝集体粒径の空間分布に関することは記述されていない。従来技術 2 には触媒の密度が電解質膜との界面において極大値を有することが記述されているが、触媒を担持する触媒担体粒子（従来技術 2 の実施例ではカーボンブラック）の凝集体粒径の空間分布に関する記述はない。従来技術 3 には第 1 触媒層と第 2 触媒層とが対向するように積層されていること

が記述されているが、第1触媒層と第2触媒層には同じ触媒担体粒子（従来技術3の実施例ではカーボンブラック）を使用しており、触媒担体粒子の凝集体粒径の空間分布に関することは記述されていない。

#### 【0012】

一般的にも、触媒担体粒子の粒度（一次粒径）分布や触媒担体粒子の凝集体の粒度（二次粒径）分布を制御して、触媒層内における触媒担体粒子の凝集体粒径の空間分布に関する詳細な検討はなく、その電極活性等に対する影響も報告されていない。

#### 【0013】

本発明は触媒担体粒子の凝集体粒径の空間分布と電池性能との関係を検討し、高性能な燃料電池を提供する。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項1において講じた技術的手段（以下、第1の技術的手段と称する。）は、固体高分子電解質膜に接合される燃料電池用電極において、前記燃料電池用電極には触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む複数の触媒層が積層して設けられ、前記固体高分子電解質膜に当接する前記触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が他の前記触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径より小さいことを特徴とする燃料電池用電極である。

#### 【0015】

上記第1の技術的手段による効果は、以下のものである。

#### 【0016】

すなわち、燃料電池用電極に複数の触媒層が設けられ、固体高分子電解質膜に当接する触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が他の触媒層の凝集体平均粒径より小さくされているので、電極反応が起こる膜・電極界面に近い固体高分子電解質膜に当接する触媒層で触媒担体粒子の表面に存在する触媒の比率が高いため高い触媒活性を実現できるとともに、他の触媒層では触媒担体粒子の凝集体平均粒径が大きいので、細孔径を大きくできガスと水の拡散性を向上できる。これに

より、ガスと水の拡散性と、高い触媒活性を実現でき、高性能な燃料電池を実現できる。

#### 【0017】

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項2において講じた技術的手段（以下、第2の技術的手段と称する。）は、前記複数の触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が前記固体高分子電解質膜側の前記触媒層ほど小さいかまたは等しいことを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極である。

#### 【0018】

上記第2の技術的手段による効果は、以下のようである。

#### 【0019】

すなわち、固体高分子電解質膜に当接する触媒層以外の触媒層でも固体高分子電解質側の触媒層ほど触媒担体粒子の凝集体平均粒径が小さいかまたは等しいことにより、ガスと水の拡散性をより向上できるので、より電池性能を向上できる効果を奏する。

#### 【0020】

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項3において講じた技術的手段（以下、第3の技術的手段と称する。）は、触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む第1触媒層を形成する第1工程と、該第1触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径より小さな凝集体平均粒径を有する触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む第2触媒層を前記第1触媒層上に形成する第2工程が設けられていることを特徴とする燃料電池用電極の製造方法である。

#### 【0021】

上記第3の技術的手段による効果は、以下のようである。

#### 【0022】

すなわち、第1触媒層では触媒担体粒子の凝集体粒径が大きいので、細孔径が大きくガスと水の拡散性が優れ、第2触媒層では触媒担体粒子の凝集体粒径が小さいので、触媒担持粒子の表面に存在する白金触媒の割合が大きく高い触媒活性に優れているので、第1触媒層を固体高分子電解質膜に当接することにより、ガスと水の拡散性と、高い触媒活性を実現でき、高性能な燃料電池を実現できる。



**【0023】**

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項4において講じた技術的手段（以下、第4の技術的手段と称する。）は、前記第1工程において、ガス拡散性と導電性を有するガス拡散層部材に前記第1触媒層を形成し、前記第2工程において、前記ガス拡散層部材に形成された前記第1触媒層上に前記第2触媒層を形成することを特徴とする請求項3記載の燃料電池用電極の製造方法である。

**【0024】**

上記第4の技術的手段による効果は、以下のようである。

**【0025】**

すなわち、ガス拡散層部材に第1触媒層を形成後、その上に第2触媒層を形成するので、製造工程が容易であり、製造コストを低減できる。

**【0026】**

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項5において講じた技術的手段（以下、第5の技術的手段と称する。）は、前記第1工程において、ガス拡散性と導電性を有するガス拡散層部材に前記第1触媒層を形成し、前記第2工程において、固体高分子電解質膜上に前記第2触媒層を形成したのち前記第1触媒層と前記第2触媒層を対向させて接合し前記第1触媒層上に前記第2触媒層を形成することを特徴とする請求項3記載の燃料電池用電極の製造方法である。

**【0027】**

上記第5の技術的手段による効果は、以下のようである。

**【0028】**

すなわち、固体高分子電解質膜と第2触媒層の接合と、膜・電極接合体の接合を別の工程で行うことができるので、固体高分子電解質膜と第2触媒層の接合に適した接合ができ、より高性能な燃料電池ができる。

**【0029】**

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項6において講じた技術的手段（以下、第6の技術的手段と称する。）は、固体高分子電解質膜の一方面にアノード、他方面にカソードが設けられた燃料電池において、アノード、カソードの少なくとも一方は、請求項1または2に記載の燃料電池用電極、あるいは請求

項 3 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法で製造された燃料電池用電極であることを特徴とする燃料電池である。

【 0 0 3 0 】

上記第 6 の技術的手段による効果は、以下のものである。

【 0 0 3 1 】

すなわち、電池性能を高くできる燃料電池用電極を使用しているので、高性能な燃料電池ができる。

【 0 0 3 2 】

【発明の実施の形態】

触媒担体粒子の凝集体粒径が細かすぎると、細孔径が小さすぎ、反応ガスの供給と余剰な水の排出が円滑に行われず、燃料電池としての特性が損なわれ、取り出せるエネルギー量も減少する。一方、触媒担体粒子の凝集体粒径が大きすぎると、凝集体粒子の表面に存在する触媒が少なくなる。この結果、触媒層に含まれている触媒のうちで電極反応に寄与する触媒の割合である触媒利用率が低下し燃料電池の出力が低下する。また触媒担体粒子の凝集体粒径が大きすぎると、触媒担持粒子を被覆している高分子電解質の厚さが厚くなる。この結果、反応物質が到達できる触媒の量が減少し、触媒利用率が低下するため燃料電池の出力が低下する。

【 0 0 3 3 】

本発明者は触媒担体粒子の凝集体粒径の空間分布が電池性能に及ぼす影響を鋭意研究し、高性能な固体高分子型燃料電池が得られる本発明に到達した。

【 0 0 3 4 】

以下、本発明の実施例について説明する。図 1 は実施例 1 および実施例 2 の固体高分子電解質形燃料電池の膜・電極接合体を説明する説明断面図である。この膜・電極接合体 10 は、固体高分子電解質膜 1 をカソード 2 とアノード 3 で挟持して接合することによって製造される。カソード 2、アノード 3 は燃料電池用電極である。カソード 2 に燃料を、アノード 3 に酸素を供給することによって発電される。

【 0 0 3 5 】

カソード 2 は、ガス拡散層部材 20、第 1 触媒層 21、第 2 触媒層 22 から構成されている。第 1 触媒層 21 はガス拡散層部材 20 の一方面に形成されている。第 2 触媒層 22 は、第 1 触媒層 21 上に積層されている。カソード 2 は、第 2 触媒層 22 が固体高分子電解質膜 1 に対向するように、固体高分子電解質膜 1 と接合されている。アノード 3 は、ガス拡散層部材 30、触媒層 31 から構成されている。触媒層 31 はガス拡散層部材 30 の一方面に形成されている。アノード 3 は、触媒層 31 が固体高分子電解質膜 1 に対向するように、固体高分子電解質膜 1 と接合されている。

### 【0036】

(実施例 1)

図 2 は実施例 1 の製造工程を説明するための膜・電極接合体の分解断面図である。第 1 触媒層 21、第 2 触媒層 22 および触媒層 31 の触媒担体粒子としてカーボンブラックを、触媒として白金を使用した。触媒担持粒子として、カーボンブラックに白金を 40 重量%担持させた白金触媒担持カーボン（ジョンソンマッセイ社製：H i s p e c 4 0 0 0）を使用した。またガス拡散層部材 20、30 の基材としてガス拡散性と導電性を有するカーボンペーパー（東レ社製：T G P - H - 0 6 0）（厚さ 0.18 mm）を使用し、固体高分子電解質膜 1 として 130 mm×170 mm の大きさのジャパングアテックス社製の G O R E - S E L E C T（厚さ 45  $\mu$ m）を使用した。

### 【0037】

白金触媒担持カーボン、水、高分子電解質のアルコール分散液（旭化成社製：A c i p l e x S S - 1 0 8 0）およびイソプロピルアルコール（以下、I P A と称する）を重量比 1 : 2.1 : 15 : 1.9 で配合し、白金触媒担持カーボンの凝集体平均粒径が 10  $\mu$ m なるようにボールミルで分散を行い、第 1 触媒層用ペーストを製造した。

### 【0038】

白金触媒担持カーボンの凝集体平均粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置（堀場製作所製：L A - 5 0 0）を用いて測定して確認した。具体的には、第 1 触媒層用ペーストを少量約 5 cm<sup>3</sup> のエタノール中に混合後、その液をレーザ回折

式粒度分布測定装置のエタノールが入った試料室に投入し、所定濃度に調整して測定した。平均粒径はメジアン径で表している。以下の凝集体平均粒径も同様に測定している。

#### 【0039】

ここでは触媒用ペーストの作製時に凝集体平均粒径を調整しているので、白金触媒担持カーボンの凝集体平均粒径を測定している。白金触媒担持カーボンの凝集体は、触媒担体粒子であるカーボンブラックの凝集体に白金触媒が担持されているものであり、カーボンブラックの凝集体に対して白金触媒の大きさははるかに小さく、かつ量も少ないので、白金触媒担持カーボンの凝集体平均粒径は触媒担体粒子の凝集体平均粒径とほぼ等しい。白金触媒担持カーボン（触媒担持粒子）の凝集体平均粒径を測定の方が実用的であるといえる。

#### 【0040】

同様に配合し、白金触媒担持カーボンの凝集体平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ なるようにボールミルで分散を行い、第2触媒層用ペーストを製造した。ボールミルの分散による凝集体平均粒径の調整は、ボールミルの回転数、処理時間によって行った。

#### 【0041】

$200\text{mm}\times 250\text{mm}$ の大きさに切り出したカーボンペーパーの片面にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の水性ディスパージョン（ダイキン社製：D-1）によって撥水処理したカーボン粉末層を塗布後、乾燥し、撥水処理したガス拡散層部材20を製造した。撥水処理したカーボン粉末層の塗布は、撥水処理したカーボン粉末（カーボン100重量部：PTFE75重量部）と分散剤と増粘剤を水に分散させたカーボンペースト（回転粘度計による粘度： $1600\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ $20^\circ\text{C}$ 、回転速度 $100\text{回転}/\text{s}$ ））を製造し、スクリーン印刷法にて行った。このとき用いたカーボンはボロン変性アセチレンブラックであり、カーボン粉末の凝集体平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であった。塗布量は $4\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

#### 【0042】

このガス拡散層部材20のカーボン粉末層上にアプリケーター（ドクターブレ

ード法)を用いて第1触媒層用ペーストを白金量 $0.3\text{ mg/cm}^2$ になるように塗布後、 $60^\circ\text{C}$ で乾燥し第1触媒層21を形成し、カソード中間部材2aを製造した(カソード2を製造する第1工程)。

#### 【0043】

ガス拡散層部材20と同様に撥水处理したガス拡散層部材30を製造した。このガス拡散層部材30のカーボン粉末層上にアプリケーションを用いて第1触媒層用ペーストを白金量 $0.4\text{ mg/cm}^2$ になるように塗布後、 $60^\circ\text{C}$ で乾燥し触媒層31を形成し、アノード3を製造した。

#### 【0044】

エチレン-四フッ化エチレン共重合体樹脂フィルム(以後、ETFEと称する)の片側表面に対して、アプリケーションを用いて第2触媒層用ペーストを白金量 $0.1\text{ mg/cm}^2$ になるように塗布後、 $60^\circ\text{C}$ で乾燥し第2触媒層22を形成した。第2触媒層22を形成したETFEと固体高分子電解質膜1を第2触媒層22を内側にして付き合わせて温度 $150^\circ\text{C}$ 、圧力 $9.8\text{ MPa}$ ( $100\text{ kg/cm}^2$ )で1分間保持し、転写(デカル)法によって固体高分子電解質膜1の片面に第2触媒層22を形成し、膜・第2触媒層接合体1aを製造した。

#### 【0045】

こうして製造されたカソード中間部材2a、膜・第2触媒層接合体1a、アノード3を、図2のように、カソード中間部材2aの第1触媒層21と膜・第2触媒層接合体1aの第2触媒層22が対向し、膜・第2触媒層接合体1aの固体高分子電解質膜1とアノード3の触媒層31が対向するように積層して、温度 $140^\circ\text{C}$ 、圧力 $7.8\text{ MPa}$ ( $80\text{ kg/cm}^2$ )で3分間保持して、接合を行い、膜・電極接合体10を製造した。ETFEの片面に第2触媒層22を形成してから膜・電極接合体10を製造までが実施例1のカソード2を製造する第2工程である。

#### 【0046】

(実施例2)

図3は実施例2の製造工程を説明するための膜・電極接合体の分解断面図である。触媒担体粒子、触媒、触媒担持粒子は実施例1と同様のものを使用し、実施

例 1 と同様に第 1 触媒層用ペースト、第 2 触媒層用ペーストを製造した。ガス拡散層部材 20、30 も実施例 1 と同様に製造した。

#### 【0047】

ガス拡散層部材 20 のカーボン粉末層上にアプリーターを用いて第 1 触媒層用ペーストを白金量  $0.3 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布後、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥し第 1 触媒層 21 を形成した（カソード 2 を製造する第 1 工程）。この第 1 触媒層 21 上に、アプリーターを用いて第 2 触媒層用ペーストを白金量  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布後、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥し第 2 触媒層 22 を形成し（カソード 2 を製造する第 2 工程）、カソード 2 を製造した。

#### 【0048】

アノード 3 は、実施例 1 と同様に、ガス拡散層部材 30 のカーボン粉末層上にアプリーターを用いて第 1 触媒層用ペーストを白金量  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布後、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥し触媒層 31 を形成し製造した。

#### 【0049】

図 3 のように、カソード 2 の第 2 触媒層 22 およびアノード 3 の触媒層 31 が固体高分子電解質膜 1 に当接するように、カソード 2 とアノード 3 で固体高分子電解質膜 1 を挟持し、温度  $140^\circ\text{C}$ 、圧力  $7.8 \text{ MPa}$  ( $80 \text{ kg/cm}^2$ ) で 3 分間保持して、接合を行い、膜・電極接合体 10 を製造した。

#### 【0050】

（比較例）

図 4 は比較例の固体高分子電解質形燃料電池の膜・電極接合体を説明する説明断面図である。図 5 は比較例の製造工程を説明するための膜・電極接合体の分解断面図である。

#### 【0051】

この膜・電極接合体 40 は、固体高分子電解質膜 5 をカソード 6 とアノード 7 で挟持して接合することによって製造される。カソード 6 は、ガス拡散層部材 60、触媒層 61 から構成されている。触媒層 61 はガス拡散層部材 60 の一方面に積層されている。カソード 6 は、触媒層 61 が固体高分子電解質膜 5 に対向するように、固体高分子電解質膜 5 と接合されている。アノード 7 は、ガス拡散層

部材 70、触媒層 71 から構成されている。触媒層 71 はガス拡散層部材 70 の一方面に積層されている。アノード 7 は、触媒層 71 が固体高分子電解質膜 5 に対向するように、固体高分子電解質膜 5 と接合されている。

#### 【0052】

触媒担体粒子、触媒、触媒担持粒子は実施例 1 と同様のものを使用し、実施例 1 の第 1 触媒層用ペーストと同様にして触媒層用ペーストを製造した。ガス拡散層部材 60、70 も実施例 1 のガス拡散層部材 20 と同様に製造した。

#### 【0053】

ガス拡散層部材 60 のカーボン粉末層上にアプリケーターを用いて触媒層用ペーストを白金量  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布後、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥し触媒層 61 を形成し、カソード 6 を製造した。同様に、ガス拡散層部材 70 のカーボン粉末層上にアプリケーターを用いて触媒層用ペーストを白金量  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布後、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥し触媒層 71 を形成し、アノード 7 を製造した。

#### 【0054】

図 5 のように、カソード 6 の触媒層 61 およびアノード 7 の触媒層 71 が固体高分子電解質膜 1 に当接するように、カソード 6 とアノード 7 で固体高分子電解質膜 1 を挟持し、温度  $140^\circ\text{C}$ 、圧力  $7.8 \text{ MPa}$  ( $80 \text{ kg/cm}^2$ ) で 3 分間保持して、接合を行い、膜・電極接合体 40 を製造した。

#### 【0055】

(評価)

実施例 1、2 および比較例で作製した膜・電極接合体を、それぞれ酸化剤ガス、燃料ガスを供給するガス通路を有するペアのセパレータで挟持して固体高分子電解質形燃料電池単セル 100 を作製した。

#### 【0056】

図 6 は実施例の固体高分子電解質形燃料電池単セル 100 の構造を説明する概略断面図である。固体高分子電解質形燃料電池単セル 100 は、膜・電極接合体 10 がセパレータ 8 と 9 により挟持されている。

#### 【0057】

セパレータ 8 には、カソード 2 に酸化剤ガスを供給するための酸化剤ガス通流溝 8 b が設けられ、酸化剤ガス供給口 8 a から供給された酸化剤ガスは酸化剤ガス通流溝 8 b を通って酸化剤ガス排出口 8 c から排出される。セパレータ 9 には、アノード 3 に燃料ガスを供給するための燃料ガス通流溝 9 b が設けられ、燃料ガス供給口 9 a から供給された燃料ガスは燃料ガス通流溝 9 b を流通し燃料ガス排出口 9 c から排出される。

#### 【0058】

単セル 100 の温度を  $78^{\circ}\text{C}$  とし、カソード 2 に空気（酸素利用率 50%）、アノード 3 に水素（水素利用率 80%）を、それぞれ 2 気圧で供給した。空気には水蒸気/空気 = 0.14（モル比）、水素には水蒸気/水素 = 0.1（モル比）の比率で滴下法により水蒸気を供給して加湿を行った。セパレータ 8 とセパレータ 9 の電気端子から発電した電気を取り出し、外部の可変抵抗 80 で抵抗を変えて電流密度とセル電圧を測定して評価した。比較例も同様に評価した。

#### 【0059】

（評価結果）

図 7 は実施例 1、2 および比較例の評価結果を表すグラフ図である。このグラフ図は、各単セルの電流密度とセル電圧の関係を表している。図 7 から明らかなように、実施例 1、2 は比較例より高いセル電圧が得られる。電流密度  $1.0\text{ A/cm}^2$  においては、セル電圧が比較例に対して実施例 1 は約  $80\text{ mV}$  および実施例 2 は約  $45\text{ mV}$  高い。

#### 【0060】

第 1 触媒層 21 では触媒担体粒子の凝集体粒径が大きいので、細孔径が大きく、高いガス拡散性と生成余剰水の排出性が優れているため、酸化剤ガス通流溝 8 b に供給された空気は早く第 2 触媒層 22 に拡散されるとともに、第 2 触媒層 22 からの水蒸気は早く酸化剤ガス通流溝 8 b に排出される。一方、第 2 触媒層 22 では触媒担体粒子の凝集体粒径が小さいので、触媒担持粒子の表面に存在する白金触媒の割合が大きく、高い触媒活性が得られる。こうして実施例 1、2 では第 2 触媒層 22 によって高いガス拡散性と生成余剰水の排出性を実現するとともに、第 1 触媒層 21 によって高い触媒活性を実現しているので、高いセル電圧が



得られたものである。

#### 【0061】

このように、燃料電池用電極の触媒層を多層化し、固体高分子電解質膜に当接する触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径を他の触媒層の凝集体平均粒径より小さくすることにより、電極反応が起こる膜・電極界面に近い固体高分子電解質膜に当接する触媒層で高い触媒活性を実現し、他の触媒層でガスと水の拡散性を実現することによって膜・電極界面に反応物質を早く供給でき膜・電極界面での生成水を早く排出できるので、高性能な燃料電池を実現できた。

#### 【0062】

実施例1と実施例2を比較すると、実施例1の方が高いセル電圧が得られた。これは実施例1ではカーボンペーパーより平滑な表面を有するETFEシートに触媒層を形成し転写法に第2触媒層を製造するため、実施例1では実施例2より平滑な表面を有する第2触媒層が得られる。このため膜・電極接合体10を製造するときに温度と圧力より固体高分子電解質膜1と第2触媒層22を接合するときに温度と圧力が高くできるので、膜と触媒層の密着性が向上し電池性能が向上したと考えられる。

#### 【0063】

実施例1、2では2層の触媒層で形成したが、3層以上で形成してもよい。3層以上の場合、固体高分子電解質膜に当接する触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が他の触媒層の凝集体平均粒径より小さくければ、他の触媒層間の凝集体平均粒径の大小関係は適宜選択できる。しかし、固体高分子電解質側の触媒層ほど触媒担体粒子の凝集体平均粒径が小さいかまたは等しい方が、ガスと水の拡散性にとって有利であり、電池性能を向上できる。また多層の触媒層間に明確な界面が存在しなくても、触媒層の厚さ方向に触媒担体粒子の凝集体平均粒径の空間分布が存在する場合も、多層の触媒層が形成されていることと同義であり、この場合には固体高分子電解質膜に当接する部分の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が最小となっていればよい。

#### 【0064】

実施例ではカソードで示したが、アノードにカソード同様の多層触媒層構造を

設けてもよい。この場合には、ガスの供給、触媒活性の向上はカソード同様であるが、水蒸気の排出でなく、供給がよくなることによって電池性能が向上する。いずれにせよ、本発明の燃料電池はカソードにもアノードでも触媒層のガスと水の拡散性が向上するとともに触媒活性が向上することによって電池性能を向上できる。特にカソードでは燃料電池の電極反応によって水が生成するので、水の排出性能を向上させることによって、いわゆるフラッディング現象を抑えることができるため、電池性能向上により効果的である。

#### 【0065】

実施例2のように、ガス拡散層部材に第1触媒層を形成後、その上に第2触媒層を形成すれば、製造工程が容易であり、製造コストを低減できる。

#### 【0066】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明は、固体高分子電解質膜に接合される燃料電池用電極において、前記燃料電池用電極には触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む複数の触媒層が積層して設けられ、前記固体高分子電解質膜に当接する前記触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が他の前記触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径より小さいことを特徴とする燃料電池用電極、または触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む第1触媒層を形成する第1工程と、該第1触媒層の触媒担体粒子の凝集体平均粒径より小さな凝集体平均粒径を有する触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む第2触媒層を前記第1触媒層上に形成する第2工程が設けられていることを特徴とする燃料電池用電極の製造方法であるので、高性能な燃料電池を提供できる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

実施例1および実施例2の固体高分子電解質形燃料電池の膜・電極接合体を説明する説明断面図

#### 【図2】

実施例1の製造工程を説明するための膜・電極接合体の分解断面図

#### 【図3】

実施例 2 の製造工程を説明するための膜・電極接合体の分解断面図

【図 4】

比較例の固体高分子電解質形燃料電池の膜・電極接合体を説明する説明断面図

【図 5】

比較例の製造工程を説明するための膜・電極接合体の分解断面図

【図 6】

実施例の固体高分子電解質形燃料電池単セル 1 0 0 の構造を説明する概略断面図

【図 7】

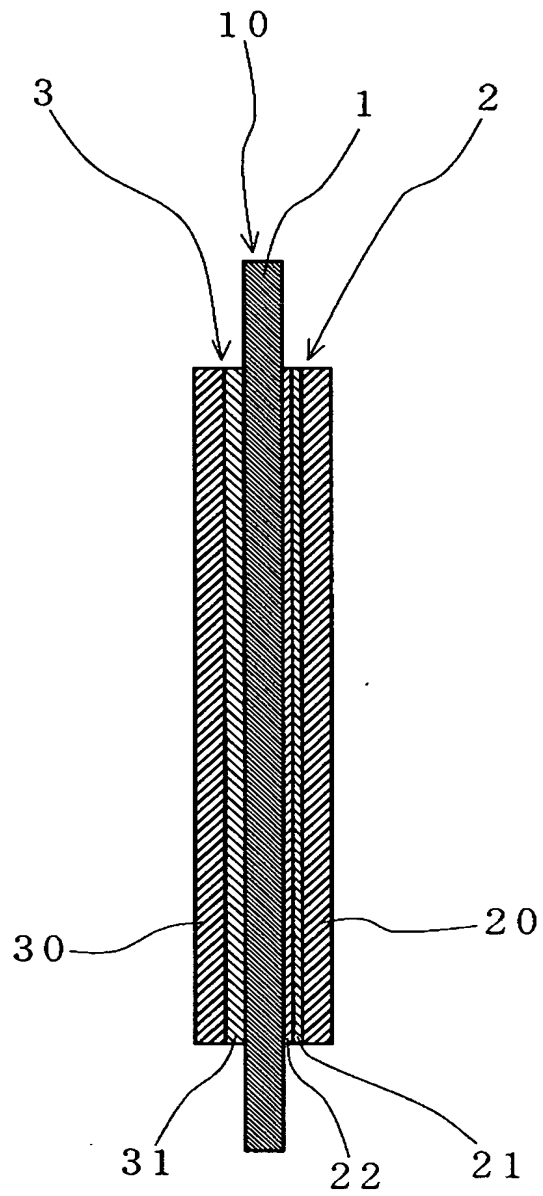
実施例 1、2 および比較例の評価結果を表すグラフ図

【符号の説明】

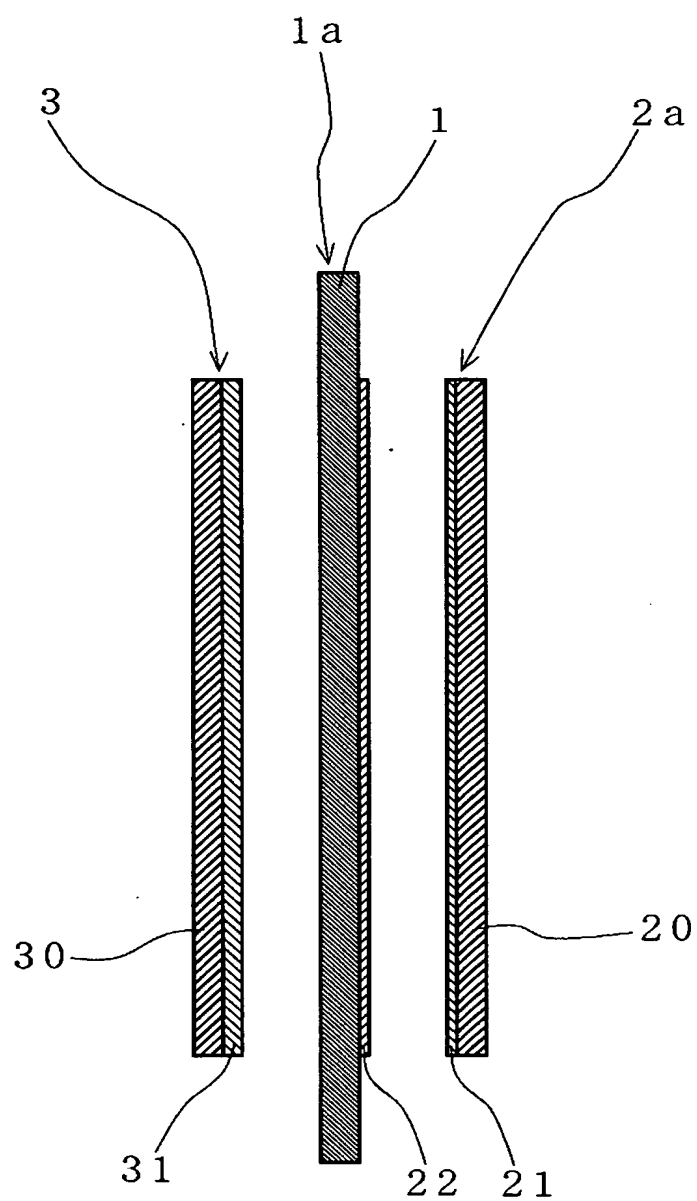
- 1 … 固体高分子電解質膜
- 2 … カソード（燃料電池用電極）
- 3 … アノード（燃料電池用電極）
- 1 0 … 膜・電極接合体
- 2 1 … 第 1 触媒層（触媒層）
- 2 2 … 第 2 触媒層（触媒層）
- 2 0、3 0 … ガス拡散層部材

【書類名】 図面

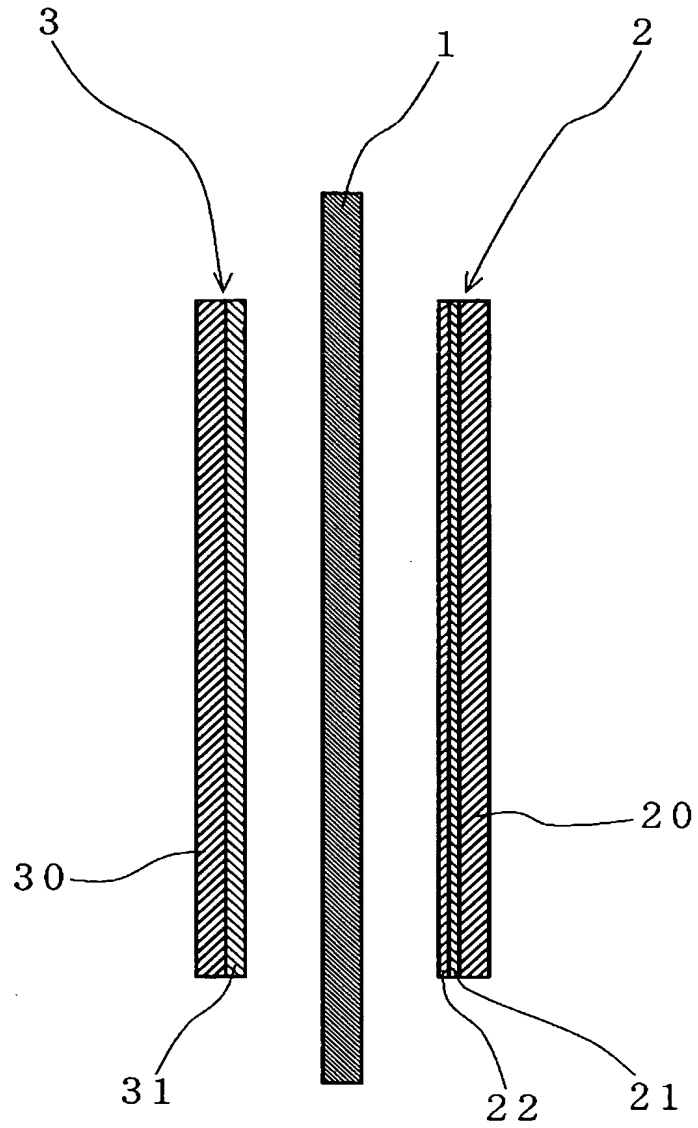
【図 1】



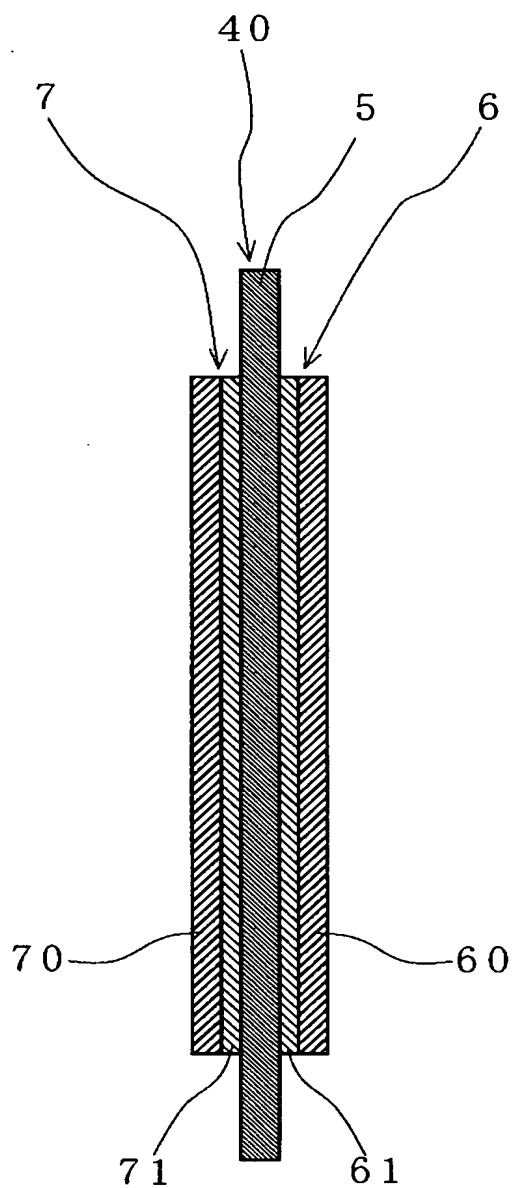
【図 2】



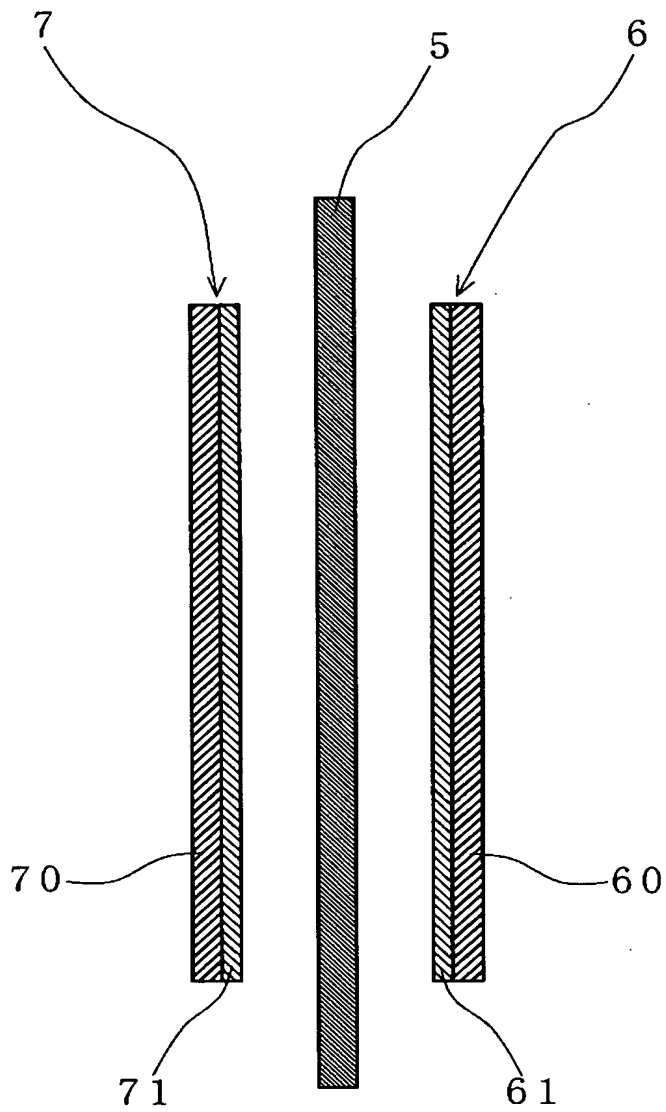
【図 3】



【図 4】

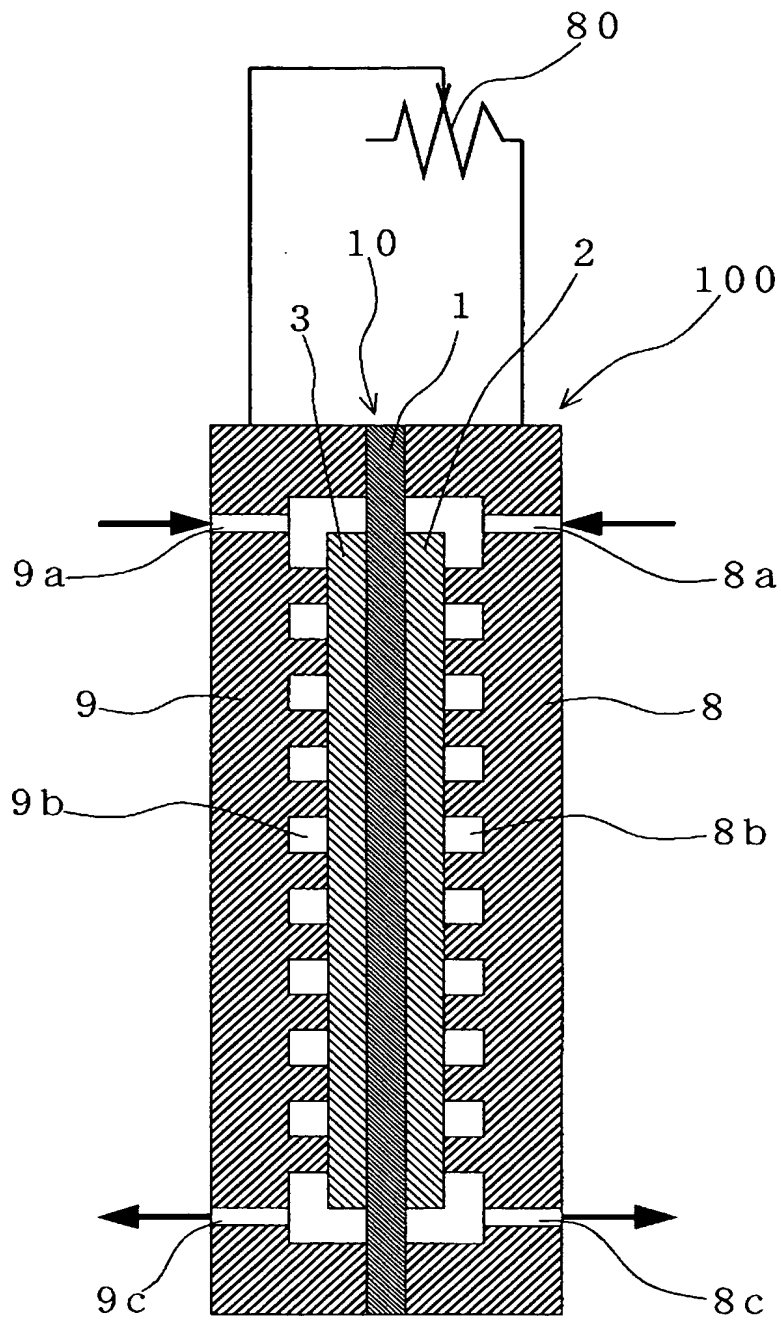


【図 5】

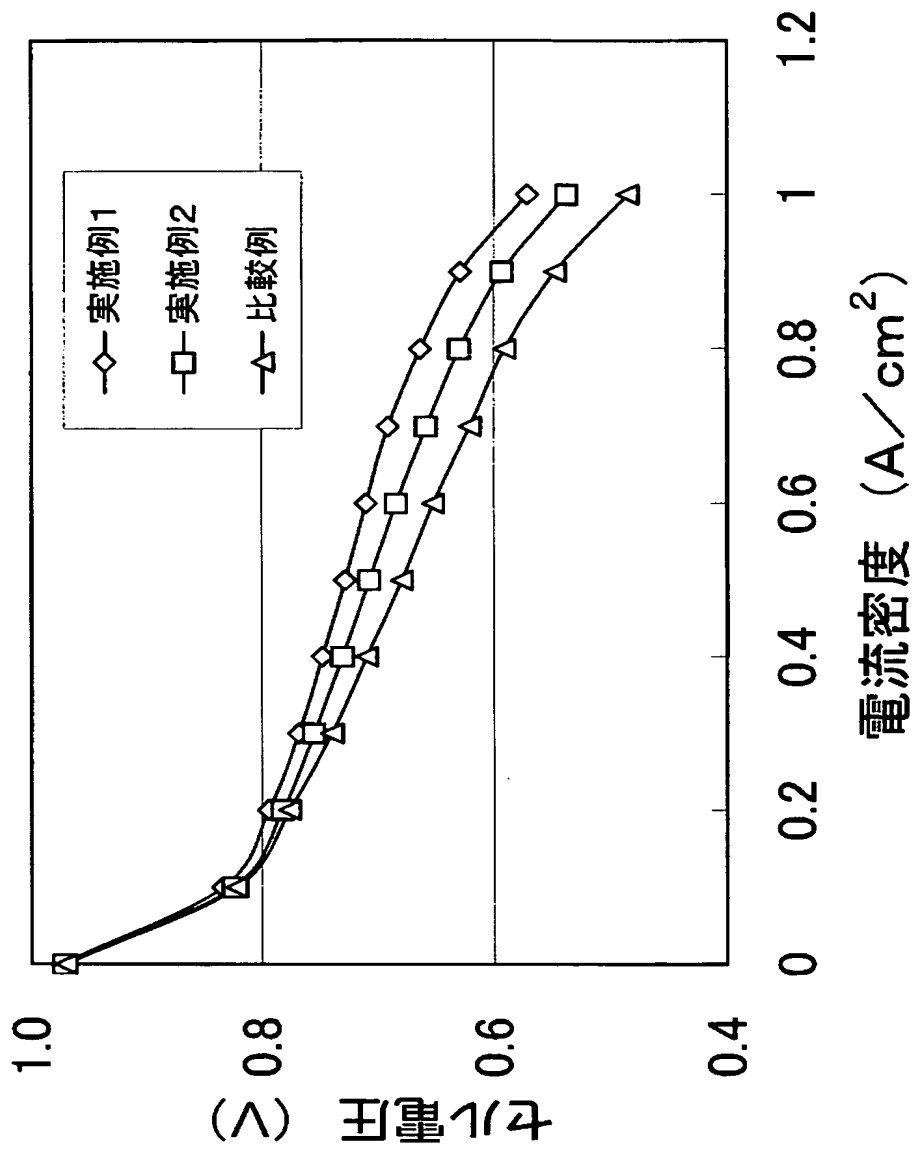




【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池の電池性能を向上させる。

【解決手段】 固体高分子電解質膜 1 に接合される燃料電池用電極 2 において、前記燃料電池用電極 2 には触媒担体粒子に触媒を担持させた触媒担持粒子を含む複数の触媒層 2 1、2 2 が積層して設けられ、前記固体高分子電解質膜 1 に当接する前記触媒層 2 2 の触媒担体粒子の凝集体平均粒径が他の前記触媒層 2 1 の触媒担体粒子の凝集体平均粒径より小さいことを特徴とする燃料電池用電極。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 0 7 5 8 8 9 |
| 受付番号    | 5 0 3 0 0 4 5 0 9 2 4    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第五担当上席 0 0 9 4           |
| 作成日     | 平成 1 5 年 3 月 2 0 日       |

< 認定情報・付加情報 >

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 3月19日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 5 8 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 0 1 1 ]

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 8 日   |
| [変更理由]   | 新規登録                |
| 住 所      | 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 |
| 氏 名      | アイシン精機株式会社          |